PAT-NO:

JP02002090996A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002090996 A

TITLE:

NEGATIVE TYPE FLUORINE-CONTAINING RESIST

COMPOSITION

PUBN-DATE:

March 27, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KODAMA, SHUNICHI

N/A

KANEKO, ISAMU

N/A

KAWAGUCHI, YASUHIDE

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ASAHI GLASS CO LTD

N/A

APPL-NO:

JP2000281167

APPL-DATE:

September 18, 2000

INT-CL (IPC): G03F007/038, C08F214/18, C08K005/00, C08K005/16,

C08L027/12

, C08L029/10 , G03F007/004 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED. To provide a negative type resist composition excellent in transparency particularly to radiation and dry etching resistance as a chemical amplification type resist and giving a resist pattern excellent in sensitivity, resolution, flatness, heat resistance, etc.

SOLUTION: The negative type fluorine-containing resist composition contains a fluoropolymer (X) having a monomer unit containing an acidic hydroxyl group

as a constitutional unit, an acid generating compound (Y) which generates an acid when irradiated with light, an aminoplast (Z) and an organic solvent (D).

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開發号 特開2002-90996 (P2002-90996A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51) Int CL'	識別配身	ΡΙ	テーマコード(多考)
G03F 7/038	601	G03F 7/038	601 2H025
CO8F 214/18		C 0 8 F 214/18	4 J 0 0 2
C08K 5/00		C 0 8 K 5/00	4J100
5/16		5/16	
CO8L 27/12		COSL 27/12	
	家在語文	未請求 請求項の数5 OL	(全 7 頁) 最終頁に被く
(21)出顧番号	特 第2 2000-281167(P2000-281167)	(71)出顧人 000000044 旭硝子株式会	**
(22)出顧日	平成12年9月18日(2000.9.18)	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号	
		(72) 発明者 児玉 俊一	
	-	神奈川県横西	市神奈川区羽沢町1150番地
		旭硝子株式会	社内
		(72) 発明者 金子 勇	
		神奈川県横浜	市神奈川区羽沢町1150番地
		旭硝子株式会	社内
		(74)代理人 100101719	
		弁理士 野口	恭弘

母終頁に絞く

(54) 【発明の名称】 ネガ型含フッ索レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 化学増幅型レジストとして特に放射線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストバターンを与えるネガ型レジスト組成物を提供することにある。 【解決手段】 酸性水酸基を含有するモノマー単位を構成単位とする含フッ素ポリマー(X)、光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物(Y)、アミノプラスト(Z)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とするネガ型含フッ素レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性水酸基を含有するモノマー単位を構 成単位とする含ファ素ポリマー(X)、光照射を受けて 酸を発生する酸発生化合物(Y)、アミノブラスト (2)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とする ネガ型含ファ素レジスト組成物。

【請求項2】 含ファ素ポリマー(X)が、CF.=CX' X'(ただし、X'は水素原子またはフッ素原子、X'は 水素原子、ファ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー アルコキシ基、を表す)で表される含ファ粱モノマーの モノマー単位(al)、脂環型ピニルモノマーのモノマ -単位(b1)、および下記式1で表される酸性水酸基 を有するビニルモノマーのモノマー単位(c1)を含む 含ファ索ポリマー (X1) である、請求項1に記載のネ ガ型含ファ緊レジスト組成物。

式1 $CH_1 = C(R^1) - (O) - R^1 - Z$ 式中、R1は水素原子または炭素数3以下のアルキル 基、R1は単結合または炭素数8以下のアルキレン基、 乙は1-ヒドロキシー1-トリフルオロメチルー2. 2. 2-トリフルオロエチル基、1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチルーエチル基または1個以上のファ紫 原子が結合したヒドロキシフェニル基、kは0または1 を表す。

【請求項3】 含ファ索ポリマー(X)が、CF,=CX' X'(ただし、X'は水素原子またはフッ素原子、X'は 水紫原子、フッ素原子、塩紫原子、炭素数3以下のパー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ基、を表す)で表される含フュ素モノマーの モノマー単位(a1)、 脂環型 ピニルモノマーのモノマ 30 一単位(bl)、およびカルボン酸ビニルのモノマー単 位が加水分解物されたモノマー単位(c2)を含む含フ ッ素ポリマー (X2) である、 請求項1 に記載のネガ型 含フッ素レジスト組成物。

【 請求項4 】 含ファ索ポリマー(X)が、CF,=CX' X'(ただし、X'は水素原子またはファ索原子、X'は 水素原子、ファ素原子、塩素原子、炭素数3以下のバー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ甚、を表す)で表される含フュ素モノマーの モノマー単位(al)、脂環基型ビニルモノマーのモノ 40 マー単位(bl)、およびピニレンカーボネートのモノ マー単位が加水分解物されたモノマー単位(c3)を含 む含ファ素ポリマー (X3) である、 請求項1のネガ型 含フッ索レジスト組成物。

【闘求項5】 含ファ索ボリマー(X)が、酸性水酸基 を有する含ファ緊ビニルモノマーのモノマー単位(a 2)、および脂環基型ビニルモノマーのモノマー単位 (b1)を含む含フッ衆ポリマー (X4) である、請求 項しに記載のネガ型含ファ索レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

(0001)

【発明の属する技術分野】本発明は、ネガ型含ファ素レ ジスト組成物に関する。さらに詳しくは、KFFレーザ ー、ArFレーザー等の遠紫外線、F,レーザー等の真 空紫外線、X線、電子線等の各種放射線を用いる像細加 工に有用なネガ型含ファ素光レジスト組成物に関する。 [0002]

ſ

【従来の技術】近年、半導体集積回路の製造工程におい て、回路パターンの細密化に伴い高解像度でしから高感 フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ 10 度の光レジスト材料が求められている。回路バターンが 微細なればなるほど露光装置の光源の短波長が必須であ る。250nm以下のエキシマレーザーを用いるリング ラフィー用途にポリビニルフェノール系樹脂、脂環式ア クリル系樹脂、ポリノルボルネン系樹脂等が提案されて いるが、十分なる解像性、感度を有するにいたっていな いのが現状である。

[00031

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと する課題は、化学増幅型レジストとして特に放射線に対 20 する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに感度、 解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパターンを 与えるネガ型レジスト組成物を提供することにある。 [0004]

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解 決すべくなされた以下の発明である。

【0005】酸性水酸基を含有するモノマー単位を構成 単位とする含フッ素ポリマー(X)、光照射を受けて酸 を発生する酸発生化合物(Y)、アミノブラスト

(Z)、および有機溶媒(D)を含むことを特徴とする ネガ型含ファ楽レジスト組成物。

(0006)

【発明の実施の形態】本発明における含ファ紫ボリマー (X) としては、下記含ファ素ポリマー(X1)~含ファ 索ポリマー(X4)が好ましい。

【0007】含ファ素ポリマー(X1)は、CF,=CX1 X'(ただし、X'は水素原子またはフッ素原子、X'は 水素原子、ファ素原子、塩素原子、炭素数3以下のパー フルオロアルキル基または炭素数3以下のパーフルオロ アルコキシ基、を表す)で表される含ファ素モノマーの モノマー単位(a1)、脂環型ビニルモノマーのモノマ 一単位(bl)、および下記式1で表される酸性水酸基 を有するビニルモノマーのモノマー単位を含む含ファ紫 ポリマーである。

[0008]

式1 $CH_{2} = C(R^{2}) - (O) - R^{2} - Z$ 式中、R*は水梁原子または炭梁数3以下のアルキル 基、R1は単結合または炭累数8以下のアルキレン基、 2は1-ヒドロキシー1-トリフルオロメチルー2. 2. 2-トリフルオロエチル基、1-ヒドロキシ-1-50 トリフルオロメチルーエチル基または1個以上のファ索 原子が結合したヒドロキシフェニル基、kは0または1 を表す、上記のヒドロキシフェニル基としては、3個以 上のフッ素原子が結合したフェニル基が好ましく、又水 酸基は4-位に存在することが好ましい。

【0009】含ファ楽ポリマー(X2)は、上記含ファ紫 モノマーのモノマー単位(al)、脂環型ピニルモノマ -のモノマー単位(bl)、およびカルボン酸ビニルの モノマー単位が加水分解物されたモノマー単位 (c2) を含む含ファ紫ボリマーである。

【0010】含ファ紫ポリマー(X3)は、上配含ファ紫 10 モノマーのモノマー単位(al)、脂環基型ピニルモノ マーのモノマー単位(bl)、およびピニレンカーポネ ートのモノマー単位が加水分解物されたモノマー単位 (c3)を含む含フッ索ポリマーである。

【0011】含フゥ紫ポリマー(X4)は、酸性水酸基 を育する含フッ紫ビニルモノマーのモノマー単位(a 2)、および脂環基型ビニルモノマーのモノマー単位 (b1)を含む含ファ素ポリマーである。

【0012】以下、モノマー単位(a1)、脂環式ビニ ルモノマーのモノマー単位 (bl)、酸性水酸基を有す 20 るビニルモノマーのモノマー単位 (cl) を与えるモノ マーを、それぞれ、モノマー(al)、モノマー(b 1)、および、モノマー(c1)のように表現すること とする.

【0013】CF,=CX'X'で表される含ファ索モノ マー(al)としては、X゚がファ素原子で、かつX゚が ファ素原子、パーフルオロアルキル基またはパーフルオ ロアルコキシ基である化合物が好ましい。これ以外の好 ましいモノマーとしてはファ化ビニリデンがある。含フ ッ素モノマー(a1)としては、特にテトラフルオロエ 30 チレン、ヘキサフルオロプロピレン、ファ化ビニリデ ン、アルコキシ基の炭素数が3以下のパーフルオロ(ア ルキルビニルエーテル) が好ましい。 これらのモノマー は単独でも2種以上併用も可能である。

【0014】脂環型ビニルモノマー(b1)は重合性二 重結合を有する脂環式炭化水業であり、重合性二重結合 は脂環内にあっても脂環外にあってもよい。脂環式炭化 水素は単環の化合物に限られず、多環や縮合多環の化合 物であってもよい。たとえば、ビニル基、ビニルオキシ アルカン、トリシクロアルカンなど、現内に重合性二重 結合を有するシクロアルケンやビシクロアルケンなどが ある.

【0015】具体的な脂環型ピニルモノマー(b1)と してはたとえば以下の化合物が挙げられる。ビニルシク ロヘキサン、ビニルアダマンタン、ビニルノルボルナン 類、ビニルビシクロオクタン、シクロヘキシルビニルエ ーテル、アダマンチルビニルエーテル類、ノルボルニル ビニルエーテル類、ビシクロオクチルビニルエーテル 類、ノルボルネン類、ノルボルナジェン。

【0016】酸性水酸基を有するビニルモノマー (c 1)としては、たとえば以下の化合物が挙げられる。下 記式において、Ph''はトリフルオロフェニレン基、P h"はテトラフルオロフェニレン基を表わし、それらに 枯合した水酸基は4-位に存在するものとする。 皿は2 ~6の整数、nは0~8の整数、を表す。

 $CH_1 = CH - (CH_1)_1 - C(CF_1)_1OH$ $CH_{i}=CH-O(CH_{i})$ -C(CF_i),OH $CH_{\star}=CH-(CH_{\star})_{\star}-C(CH_{\star})(CF_{\star})OH$ $CH_{*}=CH-O(CH_{*})_{*}-C(CH_{*})(CF_{*})O$ Н

CH, = CH- (CH,), - Ph"-OH $CH_1 = CH - (CH_1)_1 - Ph'' - OH$ CH,=C (CH,) - (CH,),-Ph"-OH CH, = C (CH,) - (CH,), -Ph"-OH $CH_{1}=C(C_{1}H_{1})-(CH_{1})_{1}-Ph''-OH$ $CH_1 = C (C_1H_1) - (CH_1)_1 - Ph'' - OH$ また上記以外の酸性水酸基を有するモノマーとしては、 たとえば、1ーヒドロキシー1ートリフルオロメチルー 2, 2, 2-トリフルオロエチル基が結合したノルボル ネンなどの酸性基を有する環状モノマー等が挙げられ る.

【0017】上記の式1で表される酸性水酸基を有する ビニルモノマー (cl)をモノマー (al)及びモノマ - (bl)と直接共重合して得られる含ファ案ボリマー (X1)の他に、下記のようなポリマー反応により間接 的に得られる含フッ素ポリマー(X2又はX3)があ る。すなわち、モノマー(a 1)、モノマー(b 1)、 及びカルボン酸ピニル若しくはピニレンカーボネートと を共重合した含ファ紫ポリマーを加水分解して得られる 本発明の含フッ紫ポリマー(それぞれ、X2又はX3) である。詳細に述べると、カルボン酸ビニル単位を含有 する含ファ案ポリマーを加水分解により、ビニルアルコ ール単位に変換したモノマー単位(c2)、又はピニレ ンカーポネート単位を含有する含フッ素ポリマーを加水 分解により、ビニレンアルコール単位に変換したモノマ 一単位(c3)、を含有する含ファ索ポリマー(それぞ れ、X2又はX3) である。

【0018】上記のカルボン酸ビニル又はビニレンカー 基、アリル基などが結合したシクロアルカン、ピシクロ 40 ボネートは、水酸基に変換しうる前駆体基を有するビニ ルモノマーであって、その前駆体基から誘導される水酸 基は、本来酸性を示す前記のような水酸基以外の水酸基 であるが、含フっ素ポリマー(X)中では酸性を示す水 酸基となる、そのようなビニルモノマーである。例え は、カルボン酸ピニルのモノマー単位を有するポリマー から加水分解で生成するポリマー中の水酸基は通常酸性 を示さないが、水酸基が結合した炭素原子の近傍にファ 素原子が結合した炭素原子が存在する場合は、その水酸 基は酸性を示す。したがって、生成する水酸基はポリマ 50 一の主鎖の炭緊原子に結合した水酸基であることが好ま

しい。このため、モノマー(b)がアシルオキシ基のような前駆体基を有するビニルモノマーである場合、そのビニルモノマーとしては重合性不飽和基の炭素原子に結合した水酸基を有するビニルモノマーの誘導体であることが好ましい。よって、このモノマー(b)としては、カルボン酸ビニルやビニレンカーボネートが好ましい。カルボン酸ビニルとしては特に加水分解性の高い、アシルオキシ基の炭素数が5以下のカルボン酸ビニルが好ましく、特に酢酸ビニルが好ましい。

【0019】酸性水酸基を有する含ファ素ピニルモノマ 10 ー(a2)としてはたとえば以下の化合物が好ましい。 下記式において、Ph**はトリフルオロフェニレン基、Ph**はテトラフルオロフェニレン基を表わし、それらに結合した水酸基は4位に存在するものとする。nは1~3、mは0~2の整数を表す。

CF,=CFO (CF,).C (CF,).OH CF,=CFO (CF,).C (CF,) (CH,) OH CF,=CF (CF,).C (CF,).OH CF,=CF (CF,).C (CH,) (CF,) OH CF,=CFO (CF,).-Ph"-OH CF,=CFO (CF,).-Ph"-OH CF,=C (CF,).-Ph"-OH

【0020】含ファ素ポリマー(X1、X2、X3)における各モノマー単位の割合は、モノマー単位(a 1):モノマー単位(bl):モノマー単位(cl、c2、c3)=10~50モル%:10~50モル%:30~80モル%が好ましい。モノマー単位(a1)の割合が少なすぎると光線透過率が低下する傾向にあり、モノマー単位(b1)の割合が少なすぎると耐然性、エァチング耐久性が低下する傾向にある。モノマー単位(cl、c2、c3)の割合が少ないと現像性が低下する傾向にある。

【0021】含ファ累ポリマー(X4)における各モノマー単位の割合は、モノマー単位(a2):モノマー単位(b1)=20~60モル%:40~80モル%が好ましい。モノマー単位(a2)の割合が少なすぎると光線透過率および現像性が低下する傾向にあり、モノマー単位(b1)の割合が少なすぎると耐熱性、エッチング耐久性が低下する傾向にある。

【0.022】含ファ素ポリマー(X)は、モノマー単位(a)、モノマー単位(b)及びモノマー単位(c)を必須のモノマー単位として含むが、その特性を損なわない範囲でそれら以外のラジカル蛋合性モノマーに由来するモノマー単位を含んでもよい。他のモノマー単位の割合は15モル%以下が好ましい。

【0023】含ファ素ポリマー(X)の分子量は、後述 する有機溶媒に均一に溶解し、基材に均一に塗布できる 限り特に限定されないが、通常そのポリスチレン検算数 平均分子量は1000~10万が適当であり、好ましく 50 水酸基と反応し、ファ素ポリマー(X)を架橋させる。

は2000~2万である。数平均分子量が1000未満であると、得られるレジストバターンが不良になったり、現像後の残膜率の低下、バターン熱処理時の形状安定性が低下したりする不具合を生じやすい。また数平均分子量が10万を超えると組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したりする場合がある。

【0024】含ファ累ポリマー(X)は、所定割合の前記モノマーを集合開始源の下で共重合させることにより得られる。集合開始源としては、重合反応をラジカル的に進行させるものであればなんら限定されないが、例えばラジカル発生剤、光、電額放射線などが挙げられる。特にラジカル発生剤が好ましく、過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などが例示される。

【0025】重合の方法もまた特に限定されるものではなく、モノマーをそのまま重合に供するいわゆるバルク重合、モノマーを浴解するファ化炭化水素、塩化炭化水素、ファ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素、その他の有機溶剤中で行う溶液重合、水性媒体中で適当な有機溶剤存在下あるいは非存在下に行う懸濁重合、水性媒のに乳化剤を添加して行う乳化重合などが例示される。【0026】重合を行う温度、圧力も特に限定されるものではないが、0~200℃の範囲で設定することが好ましく、室温から100℃が好ましい。圧力は10MPa以下の範囲が好ましく。

【0027】モノマー単位がカルボン酸ビニル加水分解物あるいはビニレンカーボネート加水分解物である場合、水酸基への転換反応は、公知の加水分解反応により実施される。すなわち酢酸ビニル等あるいはビニレンカーボネートをモノマー単位として含む含ファ素ポリマーの有機溶剤溶液に水酸化アルカリ金属のアルコール溶液を加え、室温から100℃の温度下で加熱攪拌することにより可能である。

【0028】光照射を受けて酸を発生する酸発生化合物 (Y) としては、通常の化学増幅型レジスト材に使用されている酸発生化合物が採用可能である。すなわち、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、アリールフェニルジアゾニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩、のようなオニウム塩、トリクロロメチルーsートリアジン類などが挙げられる。

【0029】(2)成分のアミノブラストは、2以上のアミノ基を有する化合物のアミノ基の一部または全部をメチロール化した化合物、適度にメチロール基を有する前配化合物から誘導されたオリゴマー(2~3量体であることが好ましい。)、またはこれらのアルキルエーテル化物などの誘導体であり、通常メラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂等と呼ばれている熱硬化性樹脂の原料樹脂(ブレボリマー)をいう。アミノブラスト(2)は酸触媒の存在下で加熱によりファ栗ボリマー(X)の水粉料と原体)、ファ栗ボリマー(Y)を開始させる

【0030】2以上のアミノ基を有する化合物としては、メラミン、尿素、グアナミン、ベンソグアナミンなどがある。アルキルエーテル化物としては、アルキル部分の炭素数が6以下であるアルキルエーテル化物が好ましい。アルキルエーテル化物はメチロール基の一部または全部がアルキルエーテル化されたものである。例えば、2以上のアミノ基を有する化合物がメラミンの場合、アミノブラストとしては、トリメチロールメラミン、ベキサメチロールメラミンなどのボリメチロールメラミン、ブチル化トリメチロールメラミン、ブチル化へ10キサメチロールメラミンなどのアルキルエーテル化ポリメチロールメラミンなどがある。本発明におけるアミノブラスト(Z)としては、このようなメラミン系のアミノブラストが好ましい。

【0031】(D)成分の有機溶媒は(X)、(Y)、(2)各成分を溶解するものであれば特に限定されるものではない。メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭 20 化水素、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類などが挙げられる。

【0032】本発明のレジスト組成物における各成分の割合は、通常含ファ素ポリマー(X)100質量部に対し、酸発生化合物(Y)0.1~20質量部、アミノブラスト(Z)3~100質量部、および有機溶媒(D)50~2000質量部が適当である。好ましくは、含ファ素ポリマー(X)100質量部に対し、酸発生化合物(B)0.1~10質量部、アミノブラスト(Z)5~50質量部および有機溶媒(Z)100~1000質量部である。

【0033】本発明のレジスト組成物には塗布性の改善のために界面活性剤、酸発生パターンの調整のために含窒素塩基性化合物、基材との密着性を向上させるために接着助剤、組成物の保存性を高めるために保存安定剤等を目的に応じ適宜配合できる。また本発明のレジスト組 40成物は、各成分を均一に混合した後0.2~2μmのフィルターによってろ過して用いることが好ましい。

【0034】本発明のレジスト組成物をシリコーンウェハなどの基板上に強布乾燥することによりレジスト酸が形成される。強布方法には回転塗布、流し塗布、ロール塗布等が採用される。形成されたレジスト腹上にバター

ンが描かれたマスクを介して光照射が行われ、光照射された部分が架橋されることにより 現像処理がなされバターンが形成される。

【0035】照射される放射線としては、波長436nmの8線、波展365nmのi 放等の紫外線、波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー、波長157nmのFiレーザー等の逸紫外線、真空紫外線、電子線、X線が挙げられる。本発明のレジスト組成物は、特に波長200nm以下の紫外線(以下、短波長紫外線という)が光源として使用される用途に有用なレジスト組成物である。

【0036】現像処理液としては、各種アルカリ水溶液が適用される。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルアミン等が例示可能である。 【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例にのみに限定されるものではない。

20 実施例1

表1に示す含ファ素ポリマー(1)100質量部とトリメチルスルホニウムトリフレート5質量部、ブチル化メラミン樹脂(三井サイテック社UVAN20SE-60)10質量部をイソブロパノール500質量部に溶解させ、口径0.1μmのPTFE製フィルターを用いろ逸してレジスト用の組成物を製造した。ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコン基板上に、上記のレジスト組成物を回転途布し強布後80℃で2分間加熱処理して、関厚0.3μmのレジスト膜を形成した。との膜の吸収スペクトルを紫外可視光光度計で測定したところ193nmの透過率は52%であった。

【0038】窒素置換した露光実験装置内に、上記のレジスト膜を形成した基板を入れ、その上に石英板上にクロムでパターンを描いたマスクを密替させた。そのマスクを通じてAFFエキシマレーザ光を照射し、その後140℃で10分間露光後ペークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.15質量%)で、23℃で3分間行い、続けて1分間純水で洗浄した。その結果、露光量30mJ/cm²でレジスト膜の非露光部のみが現像液に溶解除去され、ネガ型の0.30μmラインアンドスペースパターンが得られた。 実施例2~4

表1 に示す含ファ素ポリマー (2~4)を用い、実施例 1 と同様の方法で実施した。その結果を表2に示す。 【0039】

【表1】

9			10
コポリ	ポリマー構成	コポリマー租	分子盘
~ -	,	成 (モル%)	(注)
1	TFE (注) /ノルボルネン/ピニレン	30/30/	5500
	カーポネートコポリマーの加木分解物	40	
2	TFE/ノルポルネン/酢酸ビニルコポ	25/21/	7100
	リマーの加水分解物	5 4	
3	TFE/ノルボルネン/CH2=CHC	22/30/	4900
	H ₂ C (CF ₃) 2OHのコポリマー	48	·
4	CF2=CFOCF2CF1C (CF3);	60/40	6700
	OH/シクロヘキシルビニルエーテルの		
	コポリマー		

【0040】(注)分子量:ポリスチレン換算数平均分

* [0041] 【表2】

子量(Mn)

TFE: テトラフルオロエチレン

	避過率 (%)	感度	解像度	現像性
	(被長193mm)	(m.J/cm²	(ミクロン)	1
		<u> </u>		
実施例2	58	25	0.32	良好
実施例3	50	24	0.30	良好
事施例4	49	30	0. 32	84

【0042】実施例5

実施例1~4のレジスト膜のエッチング耐性を測定し た。その結果を表3に示す。

[0043]

【表3】

	エッチング耐性
実施例 1	0
実施例 2	6
実施例3	©
実施例4	0

※【0044】エッチング耐性:アルゴン/オクタフルオ ロシクロブタン/酸素混合ガスプラズマによりエッチン グ速度を測定し、ノボラック樹脂を1としたとき、1. 0及びそれ未満であるものを回、1より大1.2未満の 30 ものをO、1、2より大なるものを×とした。

[0045]

【発明の効果】本発明のネガ型含ファ素レジスト組成物 は、アルカリ水溶液で現像可能であり、特に短波長紫外 線に対する透明性、ドライエッチング性に優れ、さらに **感度、解像度、平坦性、耐熱性等に優れたレジストパタ** ーンを容易に形成できる。

×

フロントページの続き・

(S1)Int.C1.'	識別配号	Fi	ティフト (参考)
COBL 29/10		COSL 29/10	
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501
HOIL 21/027		HO1L 21/30	502R

(72)発明者 川口 泰秀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AA18

AB16 AC04 AC08 AD01 BC83

BC86 BE00 CB07 CB08 CB41

CB45 CC03 CC17

43002 BC111 BC121 BD141 BD151

80161 8E041 CC162 CC182

CC192 EA058 EC038 ED028

EE038 EH038 EH158 EQ006

ET017 EU186 EU187 EV296

GP03 HA03

4J100 AA20R AB10P AC24Q AC26Q

AC27Q AD07P AE09P AE09R

AE39Q AR11R AR21R BA03P

8811P 8818P 8CO4R 8CO8R

BC09R BC12R CA04 CA05

DA01 JA38